

Структурные фазовые переходы и уравнение состояния в SnSe при высоких давлениях до двух мегабар

А. Г. Иванова^{a,b}, И. А. Троян^{a,b}, Д. А. Чареев^{c,d,e}, А. Г. Гаврилюк^{a,b,f}, С. С. Старчиков^{a,b}, А. О. Баскаков^a,
К. В. Фролов^a, М. Мезуар^g, И. С. Любутин^{a1}

^aИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова,
Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” РАН, 119333 Москва, Россия

^bИнститут ядерных исследований РАН, 117312 Москва, Россия

^cИнститут экспериментальной минералогии РАН, 117312 Черноголовка, Россия

^dФизико-технологический институт Уральского Федерального Университета, 620002 Екатеринбург, Россия

^eКазанский (Приволжский) Федеральный Университет, 420008 Казань, Россия

^fБалтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, 236041 Калининград, Россия

^gEuropean Synchrotron Radiation Facility, CS40220, F-38043 Grenoble Cedex 9, France

Поступила в редакцию 14 августа 2018 г.

Кристаллическая структура моноселенида олова SnSe исследована в условиях квазигидростатического сжатия до давлений 205 ГПа, созданных в камерах с алмазными наковальнями, при комнатной температуре. Обнаружены два структурных фазовых перехода при $P \approx 2.5$ и ≈ 32 ГПа. Первый фазовый переход является непрерывным из структуры типа сульфида германия GeS (пространственная группа $Pbnm$) в структуру типа иодида таллия TI (пр.гр. $Cmcm$). При 32 ГПа обнаружен второй фазовый переход в кубическую структуру типа CsCl (пр.гр. $Pm3m$), который сопровождается скачкообразным уменьшением объема элементарной ячейки на 7%. Построена зависимость удельного объема элементарной ячейки от давления до 205 ГПа при комнатной температуре.

DOI: 10.1134/S0370274X18180133

1. Введение. В нормальных условиях моноселенид олова SnSe является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны в диапазоне 0.86–1 эВ со слоистой ромбической структурой типа GeS (пространственная группа $Pbnm$). В последнее время SnSe привлекает большое внимание научного сообщества благодаря сверхнизкой решеточной теплопроводности и ярко выраженным термоэлектрическим эффектом [1–3]. Недавно установлено, что тонкие пленки метастабильного SnSe с кубической структурой типа NaCl, полученные с помощью эпитаксии, проявляют свойства кристаллического топологического изолятора [4, 5].

В условиях квазигидростатического сжатия SnSe при давлениях выше 27 ГПа обнаружена сверхпроводимость [6]. При этом давлении SnSe претерпевает структурный переход в фазу типа CsCl (пр. гр. $Pm3m$). С ростом давления критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние T_c в этой

фазе достигает наибольшего значения 3.2 К при давлении 39 ГПа. Об обнаружении сверхпроводимости в SnSe с $T_c \sim 4.5$ К при давлениях более 56 ГПа сообщалось в 1997 г. [7]. Учитывая известные структурные переходы в соединениях типа $A^{IV}B^{IV}$, авторы статьи [7] предположили, что сверхпроводимость в SnSe наблюдается в фазе со структурой типа CsCl. При этом, до настоящего времени остаются неясными структурные свойства SnSe (и наличие каких-либо структурных переходов) при давлениях выше 55 ГПа.

Для уточнения механизмов сверхпроводимости и свойств сверхпроводящей фазы SnSe необходимо определить кристаллическую структуру SnSe в широком диапазоне давлений. В настоящей работе кристаллическая структура моноселенида олова SnSe исследована в условиях квазигидростатического сжатия до давления 205 ГПа, созданного в камерах с алмазными наковальнями.

2. Методика эксперимента. Поликристаллические образцы SnSe были синтезированы методом

¹)e-mail: lyubutinig@mail.ru

твердофазных реакций. Исходные вещества Sn и Se смешивались в стехиометрических пропорциях и помещались в ампулы из кварцевого стекла. Ампулы вакуумировались, запаивались и помещались в трубчатую печь. Температура печи поднималась с 200 до 600 °С в несколько этапов в течение трех недель. Полученное вещество перетиралось и отжигалось в вакуумированной ампуле еще три недели при 450 °С.

Исследования SnSe в диапазоне давлений 0–205 ГПа проводились в камере высокого давления с алмазными наковальнями (diamond anvil cell – DAC). Мелкодисперсный порошок был приготовлен перетиранием исходного SnSe для получения зерен микронного размера и спрессован между алмазными наковальнями в пластину толщиной 2–4 мкм. Толщина пластины контролировалась по интерференции света, проходящего между поверхностями наковален. В эксперименте использовались бэвелные наковальни (наковальни с дополнительным скосом – бэвелом) с диаметром рабочей площадки (кюлета) ~ 50 мкм и внешним диаметром ~ 300 мкм. В качестве прокладки (гаскеты) использовался вольфрам с центральным отверстием 30 мкм (диаметр рабочего объема камеры). В качестве среды передающей давление использовался химически чистый порошок NaCl для обеспечения квазигидростатических условий сжатия образца в условиях сверхвысоких давлений мегабарного диапазона. Начальное установленное давление составляло 0.03 ГПа (рис. 1).

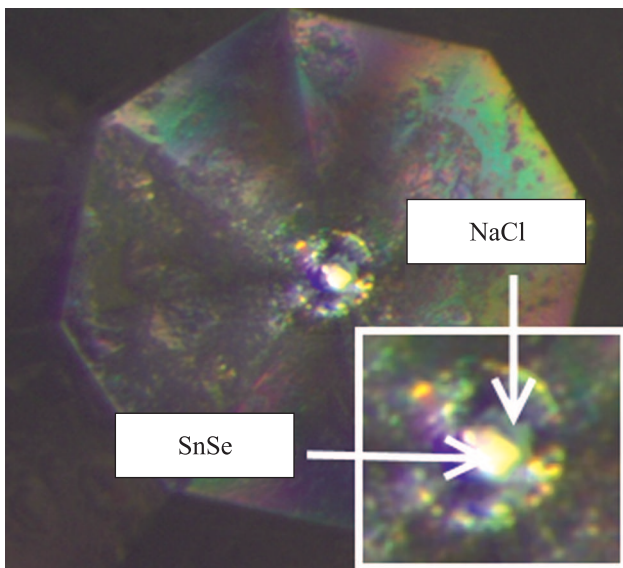


Рис. 1. (Цветной онлайн) Изображение образца селенида олова SnSe в камере высокого давления DAC при исходном давлении 0.03 ГПа

Съемка рентгенограмм SnSe в камерах DAC проводилась на синхротронной станции ID-27 в ESRF (Гренобль, Франция) с использованием узкофокусированного ($2 \times 3 \text{ мкм}^2$) монохроматического пучка (33 эВ, $\lambda = 0.3738 \text{ \AA}$) и двумерного детектора MAR CCD 165, расположенного на расстоянии 215.67 мм от образца. Время экспозиции 30–60 с.

Величина давления в камере в диапазоне $P < 27 \text{ ГПа}$ определялась по уравнению состояния NaCl-B1 [8], а в диапазоне $P > 27 \text{ ГПа}$ – по калибровке NaCl-B2 [9].

3. Результаты экспериментов и их обсуждение. Полученные экспериментально двумерные рентгенодифракционные изображения были проанализированы и проинтегрированы в одномерные рентгенограммы в программе Dioptas (ver.0.4) [10]. Полнопрофильный анализ рентгенограмм и расчет параметров элементарных ячеек выполнен в программе JANA2006 [11] методом Ле Бейла [12]. Эволюция рентгенограмм SnSe с ростом давления представлена на рис. 2.

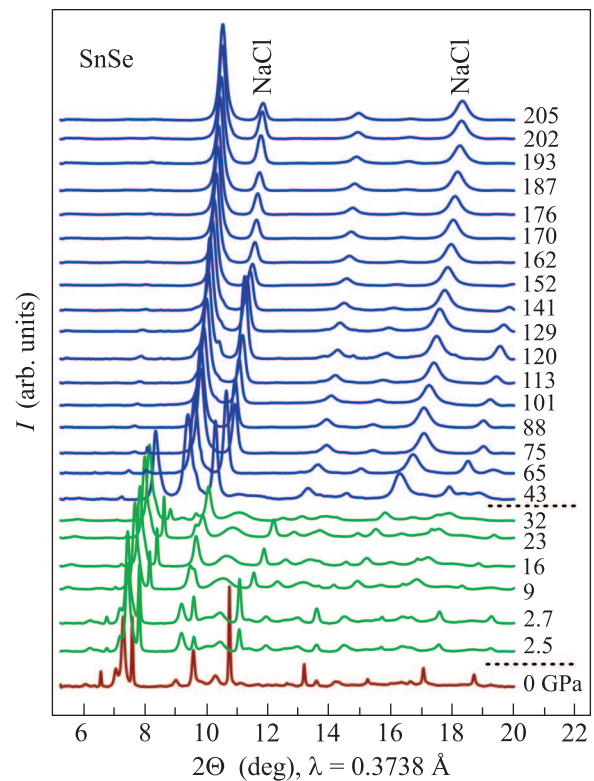


Рис. 2. (Цветной онлайн) Эволюция рентгенограмм SnSe в диапазоне давлений 0–205 ГПа

При атмосферном давлении SnSe имеет слоистую ромбическую структуру типа GeS (пр.гр. $Pbnm$) с параметрами элементарной ячейки $a = 4.44 \text{ \AA}$, $b =$

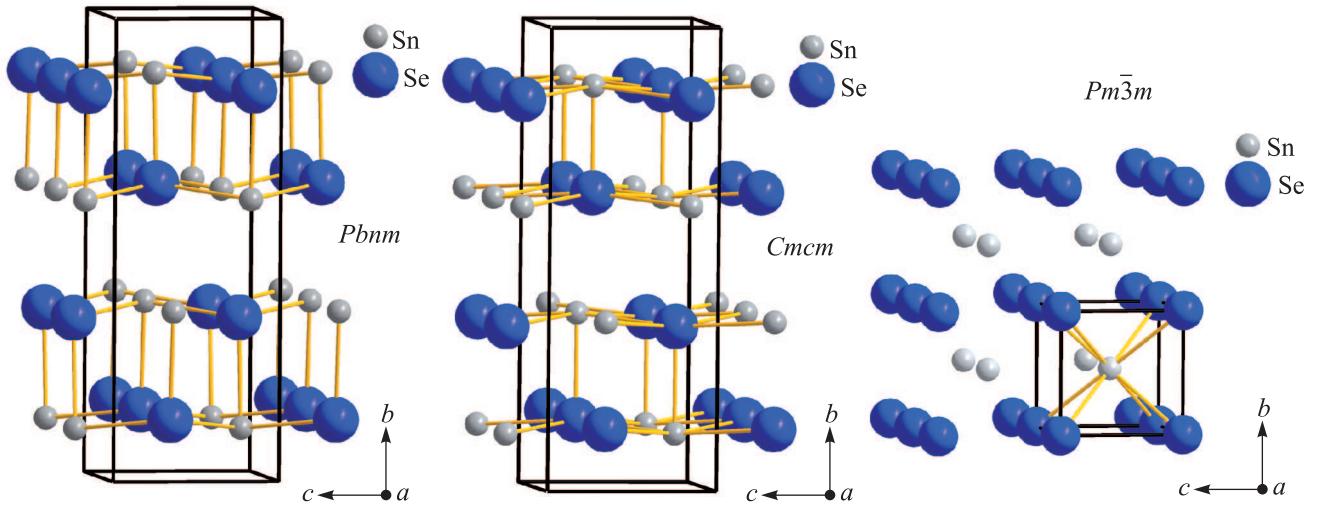


Рис. 3. (Цветной онлайн) Кристаллические структуры полиморфных модификаций селенида олова SnSe в диапазоне давлений 0–205 ГПа. (a) – Исходная ромбическая структура типа GeS. (b) – Переходная ромбическая структура типа ТИ, наблюдаемая совместно с исходной фазой, при давлениях 2–32 ГПа. (c) – Кубическая структура типа CsCl в диапазоне давлений 32–205 ГПа

11.5 Å и $c = 4.15$ Å [13]. По нашим данным при давлении 0.03 ГПа установлены следующие значения этих параметров $a = 4.422(1)$ Å, $b = 11.572(1)$ Å и $c = 4.167(1)$ Å. В этой структуре каждый атом Sn находится в сильно искаженном октаэдрическом окружении, которое состоит из трех ближайших атомов Se с длинами связей Sn–Se = 2.74–2.79 Å и трех удаленных атомов Se на расстояниях 3.34–3.46 Å, два из которых расположены в том же слое, а один – в соседнем (рис. 3а и 4а).

В диапазоне давлений 2.5–32 ГПа наблюдается появление дополнительных пиков на углах $2\theta = 9.2^\circ$, 10.5° , 17.5° и заметное перераспределение интенсивностей всех рефлексов, что указывает на первый структурный переход в новую переходную ромбическую фазу типа иодида таллия ТИ пр.гр. *Cmcm* (рис. 3б и 4б). Согласно работе [6], эта фаза имеет металлический тип проводимости. При давлении 32 ГПа появляется слабый уширенный пик на угле $2\theta \approx 9^\circ$ соответствующий рефлексу 101 кубического SnSe со структурным типом CsCl (пр.гр. *Pm-3m*) (рис. 3с и 4с). Эта фаза обладает сверхпроводящими транспортными свойствами согласно работе [6]. Как видно из рис. 2, при 43 ГПа все пики переходной ромбической фазы исчезают, кроме наиболее интенсивного, а интенсивность рефлексов новой кубической фазы значительно увеличивается. Это свидетельствует о практически полной структурной трансформации образца в структуру типа CsCl. При дальнейшем увеличении давления эта фаза остается стабильной до 205 ГПа.

На рисунке 5 представлена зависимость объема V элементарной ячейки SnSe от давления. В области давлений $P < 32$ ГПа экспериментальная зависимость $V(P)$ была аппроксимирована уравнением состояния в форме Берча–Мурнагана (рис. 5)

$$P = \frac{3}{4}B_0 \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{5}{3}} \left(1 - \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{2}{3}}\right) \times \left[\frac{3}{4}(B' - 4.37) \left(1 - \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{2}{3}}\right) - 1\right], \quad (1)$$

где V_0 – объем элементарной ячейки при нормальном давлении, B_0 – модуль (коэффициент) всестороннего сжатия и B' – производная модуля B_0 по давлению. В результате аппроксимации получены следующие значения параметров: $B_0 = 51.6 \pm 2$ ГПа, $B' = 4.37$ (фиксирован) и $V_0 = 53.3$ Å³ – объем элементарной ячейки, поделенный на число формульных единиц (приведенный объем).

В диапазоне давлений $32 < P < 205$ ГПа экспериментальная зависимость $V(P)$ была аппроксимирована модифицированным уравнением Берча–Мурнагана в форме

$$P - 32 \text{ GPa} = \frac{3}{2}B_{32} \left(\frac{V}{V_{32}}\right)^{-\frac{5}{3}} \left(1 - \left(\frac{V}{V_{32}}\right)^{-\frac{2}{3}}\right) \times \left[\frac{3}{4}(B'_{32} - 4) \left(1 - \left(\frac{V}{V_{32}}\right)^{-\frac{2}{3}}\right) - 1\right], \quad (2)$$

где подстрочный индекс 32 указывает значение параметров, полученных выше структурного перехода

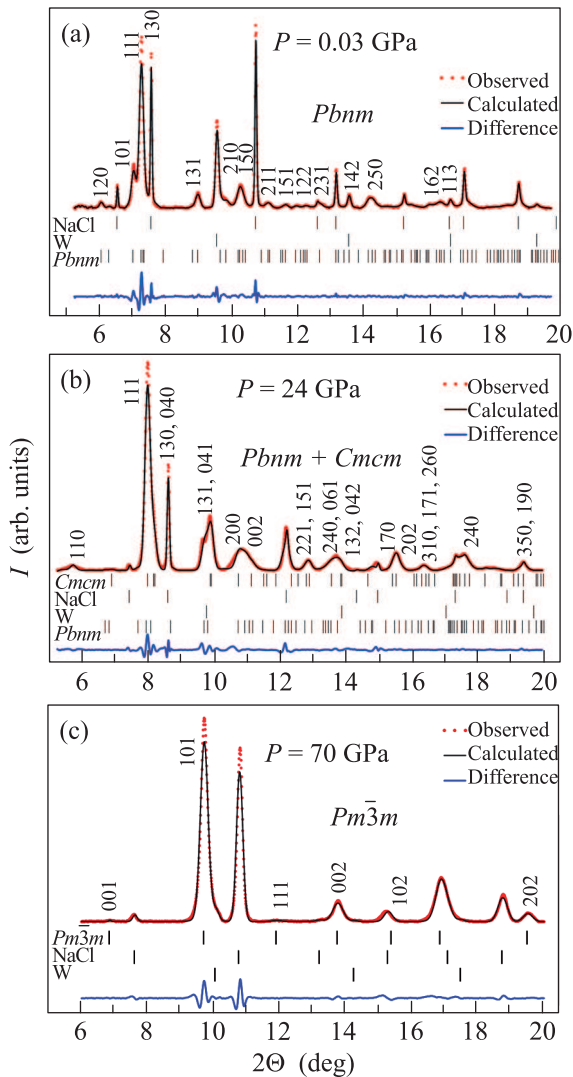


Рис. 4. (Цветной онлайн) Рентгенограммы селенида олова SnSe при характерных давлениях и уточнение структур методом Ле Бейла. (a) – При 0.03 ГПа установлена фаза с пр.гр. $Pbnm$. (b) – При 24 ГПа присутствует смесь фаз $Pbnm$ и $Cmcm$. (c) – При 70 ГПа реализуется фаза $Pm\bar{3}m$

в области 32 ГПа. В этом диапазоне давлений расчетные значения составляют: $B_{32} = (210 \pm 3)$ ГПа, $B'_{32} = 4$ и $V_{32} = 35 \text{ \AA}^3$ – приведенный объем. Установлено, что объем ячейки на формульную единицу при втором фазовом переходе в области 32 ГПа уменьшается на $\sim 7\%$.

4. Заключение и выводы. Исследованы структурные свойства поликристаллического моноселенида олова SnSe в условиях сверхвысоких давлений до 205 ГПа. Обнаружены два структурных фазовых перехода. Первый переход начинается при 2.5 ГПа и сопровождается превращением ромбической струк-

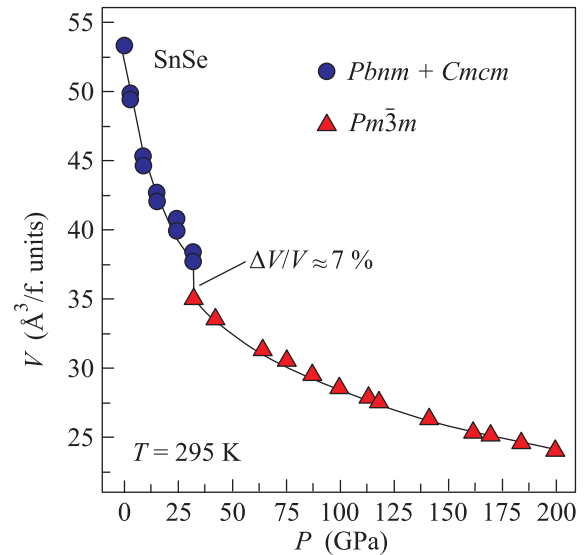


Рис. 5. (Цветной онлайн) Зависимость приведенного объема элементарной ячейки от давления для SnSe. Показана аппроксимация экспериментальных точек уравнениями состояния в форме Берча–Мурнагана. Стрелкой показан фазовый переход при 32 ГПа в кубическую структуру типа CsCl (пр.гр. $Pm\bar{3}m$) со скачком объема 7%

туры типа сульфида германия GeS в структуру типа иодида таллия TlI. В области давлений 2.5–32 ГПа наблюдается одновременное сосуществование этих двух ромбических структур $Pbnm$ и $Cmcm$. Второй переход, при 32 ГПа, соответствует превращению в кубическую структуру типа CsCl ($Pm\bar{3}m$). При этом происходит скачкообразное уменьшение объема элементарной ячейки на $\approx 7\%$. При давлениях выше 32 ГПа новых структурных переходов не обнаружено. Построены уравнения состояния в форме Берча–Мурнагана для SnSe до давлений 205 ГПа.

Результаты данного исследования критически важны для понимания электронных и структурных свойств SnSe, а также для более точных теоретических расчетов и предсказаний свойств этого соединения.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках контракта RFMEFI61616X0068 (соглашение # 14.616.21.0068). При подготовке зарядки образцов для эксперимента использовалось оборудование Центра Коллективного Пользования “Ускорительный центр нейтронных исследований структуры вещества и ядерной медицины” Института ядерных исследований РАН.

1. L.-D. Zhao, S.-H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V.P. Dravid, and M.G. Kanatzidis, *Nature* **508**(7496), 373 (2014).

2. L.D. Zhao, G. Tan, S. Hao, J. He, Y. Pei, H. Chi, H. Wang, S. Gong, H. Xu, V.P. Dravid, and C. Uher, *Science* **351**(6269), 141 (2016).
3. C.W. Li, J. Hong, A.F. May, D. Bansal, S. Chi, T. Hong, G. Ehlers, and O. Delaire, *Nat. Phys.* **11**(12), 1063 (2015).
4. W. Jin, S. Vishwanath, J. Liu, L. Kong, R. Lou, Z. Dai, J.T. Sadowski, X. Liu, H.H. Lien, A. Chaney, and Y. Han, *Phys. Rev. X* **7**(4), 041020 (2017).
5. Z. Wang, J. Wang, Y. Zang, Q. Zhang, J.A. Shi, T. Jiang, Y. Gong, C.L. Song, S.H. Ji, L.L. Wang, and L. Gu, *Adv. Mater.* **27**(28), 4150 (2015).
6. X. Chen, P. Lu, X. Wang, Y. Zhou, C. An, Y. Zhou, C. Xian, H. Gao, Z. Guo, C. Park, and B. Hou, *Phys. Rev. B* **96**(16), 165123 (2017).
7. Y. A. Timofeev, B.V. Vinogradov, and V.B. Begoulev, *Phys. Solid State* **39**(2), 207 (1997).
8. P.I. Dorogokupets and A. Dewaele, *High Press. Res.* **27**(4), 431 (2007).
9. Y. Fei, A. Ricolleau, M. Frank, K. Mibe, G. Shen, and V. Prakapenka, *Proc. Natl. Acad. Sci. Vol.* **104**(22), 9182 (2007).
10. C. Prescher and V.B. Prakapenka, *High Press. Res.* **35**(3), 223 (2015).
11. V. Petříček, M. Dušek, and L. Palatinus, *Zeitschrift fur Krist.* **229**(5), 345 (2014)
12. A. Le Bail, *Powder Diffr.* **20**(04), 316 (2005).
13. H. Wiedemeier and H.G. von Schnering, *Zeitschrift fur Krist.* **148**(3-4), 295 (1978).